SUR LES

AZO- ET HYDRAZO-XYLOLS

NITRO-OXY-AZO-BENZOL

MÉTA-JODO-PHÉNOL

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

THÉODORE STRICKER

de Douéra (Algérie)

MULHOUSE

Imprimerie Veuve Bader et Cie

1887

SUR LES

AZO- ET HYDRAZO-XYLOLS

NITRO-OXY-AZO-BENZOL

MÉTA-JODO-PHÉNOL

DISSERTATION

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BALE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

THÉODORE STRICKER

de Douéra (Algérie)

MULHOUSE
Imprimerie Veuve Bader et Cie
—
1887

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0081

A mon cher oncle

Monsieur Gustave Stricker

Témoignage de profonde reconnaissance

Il m'est un devoir agréable d'exprimer à cette place mes plus sincères remerciements à mon cher et vénéré professeur Monsieur le Docteur **Emilio Nœlting**, *sous la direction duquel les présents travaux furent exécutés au laboratoire de l'Ecole de chimie de Mulhouse, et qui, pendant toute la durée de mes études, m'a secondé avec beaucoup d'intérêt de ses précieux conseils.*

PREMIÈRE PARTIE

Etude sur les dérivés azoïques et hydrazoïques des nitroxylols

L'aniline et ses homologues ne sont que le produit final de la réduction des dérivés nitrés de la formule générale $C_n H_{2n} - {}_7NO_2$. En soumettant ces derniers à une réduction ménagée, on n'enlève l'oxygène du groupe nitro que peu à peu et l'addition d'hydrogène ne se fait que graduellement. Les produits intermédiaires sont :

l'Azoxybenzol..... $C_{12}H_{10}N_2O = 2\ C_6H_5NO_2 - O_3$,
l'Azobenzol..... $C_{12}H_{10}N_2 = 2\ C_6H_5NO_2 - O_4$,
l'Hydrazobenzol.. $C_{12}H_{12}N_2 = 2\ C_6H_5NO_2 - O_4 + H_2$,
l'Aniline..... $C_6H_7N = C_6H_5NO_2 - O_2 + H_2$.

Les dérivés azoxy

$$C_n H_{2n} - {}_{14}N_2O = \begin{matrix} C_n H_{2n} - {}_7N \\ | \\ C_n H_{2n} - {}_7N \end{matrix} > O$$

se forment par réduction des dérivés nitrés $C_n H_{2n} - {}_7NO_2$ au moyen de la soude ou potasse alcoolique, ou bien de l'amalgame de sodium. Par une réduction ultérieure en solution acide, ils se transforment en les bases $C_n H_{2n} - {}_7NH_2$. Ils sont jaunes ou rouges et possèdent des propriétés neutres; ils ne se volatilisent pas sans décomposition.

Les dérivés azoïques

$$C_n H_{2n} - {}_{14}N_2 = \begin{matrix} C_n H_{2n} - {}_7N \\ \| \\ C_n H_{2n} - {}_7N \end{matrix}$$

se forment par la réduction des dérivés nitrés $C_n H_{2n} - {}_7NO_2$ au moyen de l'amalgame de sodium ou de la soude ou potasse alcoolique; ils se forment encore par oxydation de l'aniline et de ses homologues avec le chlorure de chaux, l'acide

chromique, le permanganate de potasse en solution alcaline, le peroxyde de plomb[1], ou bien par oxydation au moyen de l'eau oxygénée[2], et de même par oxydation des dérivés hydrazoïques. Ce sont des corps jaunes ou rouges, bien cristallisables, possédant des propriétés neutres ou faiblement basiques, insolubles dans l'eau et en partie distillables sans décomposition.

Par oxydation ils peuvent se transformer en dérivés azoxy, par réduction ils donnent des dérivés hydrazoïques.

Par des agents réducteurs, comme le sulfhydrate d'ammoniaque, la poudre de zinc, les dérivés azoïques se transforment en dérivés hydrazoïques de la formule

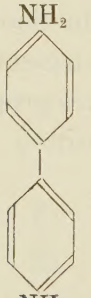
$$C_n H_{2n} - {}_{12}N_2 = \begin{matrix} C_n H_{2n} - {}_7NH \\ | \\ C_n H_{2n} - {}_7NH \end{matrix}$$

Ces derniers sont incolores, insolubles dans l'eau, non volatils et possèdent des propriétés neutres.

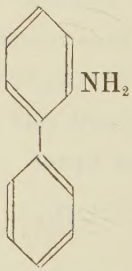
Les acides les transforment en bases bi-acides :

$$\underset{\text{Hydrazobenzol}}{C_6H_5\,NH - NH\,C_6H_5} = \underset{\text{Benzidine}}{NH_2\,C_6H_4 - C_6H_4\,NH_2}$$

Dans cette transposition moléculaire il se forme des dérivés para-substitués et à côté parfois des dérivés ortho-substitués



Benzidine



Diphényline

[1] Schihuzky, Berliner Berichte VII, 1454.

[2] Leeds, ibid. XIV, 1383.

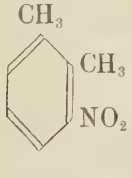
Si dans les dérivés hydrazo la position para vis-à-vis du groupe imide est déjà occupée, il ne se forme pas ou très difficilement un produit de transposition; le para-hydrazotoluol par exemple ne donne pas de produit de transformation.[1]

Des oxydants, comme le chlorure ferrique et autres, transforment les dérivés hydrazoïques en dérivés azoïques.

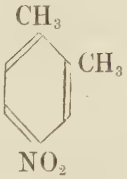
Les corps azoïques dérivant du nitrobenzol et des trois nitrotoluols ont été préparés et décrits; il paraissait intéressant de compléter la série en préparant les différents dérivés azo et hydrazo pouvant se déduire des six nitroxylols.

M. Werigo[2] a décrit un azoxylol, qu'il a obtenu avec l'amalgame de sodium, formant des aiguilles rouges fondant à 120°, facilement soluble dans l'alcool et l'éther et volatil sans décomposition.

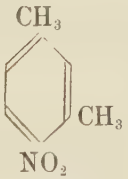
D'après la théorie, le nitroxylol peut exister sous six formes isomériques; ces six modifications sont connues. De l'ortho-xylol il dérive deux, du méta- trois et du para-xylol un nitro-xylol :



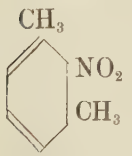
Ortho-nitro-xylol voisin



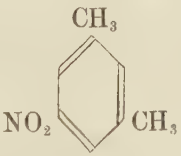
Ortho-nitro-xylol cristallisé



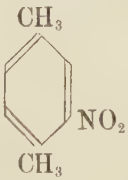
Méta-nitro-xylol ordinaire



Méta-nitro-xylol voisin



Méta-nitro-xylol symétrique



Para-nitro-xylol

[1] On obtient un produit de transposition en faisant réagir l'acide sur l'hydrazotoluol à l'état naissant, c'est-à-dire en traitant l'azo avec $SnCl_2$ et 2 HCl.

[2] Werigo, Z. 1865, 312.

D'après cela les azo- et hydrazo-xylols peuvent exister sous six formes isomériques; j'ai réussi à préparer ces six modifications et de même les produits de transposition de cinq dérivés hydrazoïques. Ils se comportent en général comme les azo-benzols et azo-toluols et peuvent en général être obtenus d'après les mêmes méthodes.

Les réductions ont été en grande partie faites au moyen de la poudre de zinc en solution dans la soude alcoolique, et plusieurs essais ont montré que les proportions suivantes donnent en général le meilleur résultat :

1 partie de dérivé nitré,
1 partie de soude caustique (à 32 %),
10 parties environ d'alcool ordinaire

et la quantité théorique de poudre de zinc.

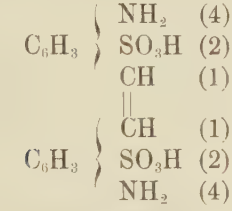
En prenant ces proportions, les réductions s'opèrent assez vite; elles durent en moyenne d'une demi-heure à une heure. Des essais ont montré qu'il n'est pas nécessaire de prendre la quantité théorique de soude caustique (qui serait à peu près de cinq fois autant); au contraire, en prenant plus d'une partie de soude caustique, la réaction est de beaucoup ralentie.

Comme on le verra à la suite, l'action de la poudre de zinc est très différente, suivant le nitro-xylol; dans certains cas on n'arrive que difficilement jusqu'à la formation de dérivés hydrazoïques; dans d'autres cas la réaction est très vive, et à moins de procéder à la réduction avec ménagement, tout le dérivé nitré est transformé intégralement en xylidine correspondante.

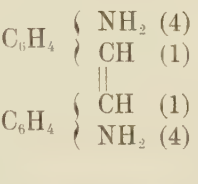
Il y a quelque temps il a paru dans les Berliner Berichte[1] un travail de MM. Bender et Schultz concernant un produit de condensation obtenu dans la réduction de l'acide

[1] Bender et Schultz, Ber. XIX, 3234.

para-nitro-toluol-ortho-sulfonique au moyen de la poudre de zinc en solution alcaline; ce produit, qui se présente sous forme d'un corps rouge brunâtre, difficilement soluble, prend naissance par l'action de la soude caustique et se réduit après par la poudre de zinc. M. Klinger[1] avait déjà obtenu un produit de condensation analogue en faisant réagir le méthylate de sodium sur le para-nitro-toluol. Ces deux produits de condensation donnent par réduction: l'un l'acide diamido-stilbéno-disulfonique, l'autre le di-para-amido-stilbène:



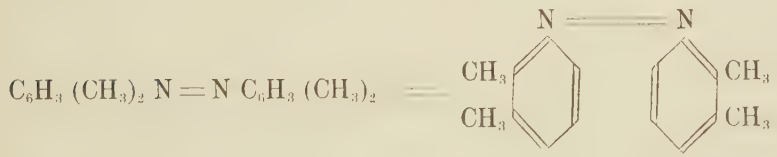
Acide diamido-stilbéno-disulfonique



Diamido-stilbène

Dans la réduction de l'ortho-nitro-xylol cristallisé j'ai observé la même réaction; en traitant ce nitro-xylol par la soude caustique ou en opérant la réduction en solution concentrée, il y a formation d'un produit de condensation semblable.

Azo-ortho-xylol voisin



La réduction de l'ortho-nitro-xylol voisin[2] s'effectue le

[1] Klinger, Berliner Berichte XVI, 943.

[2] Les deux ortho-nitro-xylols isomères ont été obtenus simultanément dans la nitration de l'ortho-xylol d'après la méthode indiquée par MM. Noelting et Forel (Ber. XVIII, 2670).

mieux en chauffant au bain-marie au réfrigérant à reflux un mélange de

20 grammes de nitro-xylol et de
20 grammes de soude caustique (à 32 %)
avec 100 grammes d'alcool

et ajoutant par petites portions la quantité nécessaire de poudre de zinc, c'est-à-dire 20 grammes, à fur et à mesure qu'on voit l'oxyde de zinc blanc se déposer. En opérant de cette manière la réduction est terminée en moins d'une heure.

Pour isoler le dérivé azoïque on évapore l'excès d'alcool, on lave le précipité séparé avec l'eau et on traite par l'acide chlorhydrique pour enlever l'hydrazo-xylol qui aurait pu se former à côté. L'azo-xylol ainsi débarrassé de ses impuretés est recristallisé de l'alcool. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et autres dissolvants, forme des aiguilles oranges et fond à 110-111°.

De cette manière le dérivé azoïque est assez difficile à obtenir à l'état de pureté, il est toujours accompagné d'un autre produit, peut-être un azoxy ou un hydrazo, mais on l'obtient facilement à l'état de pureté par oxydation du dérivé hydrazoïque. On dissout ce dernier dans l'alcool et on y ajoute du chlorure ferrique ou de l'eau oxygénée, déjà à froid la solution se colore en rouge, on rend l'oxydation complète en chauffant.

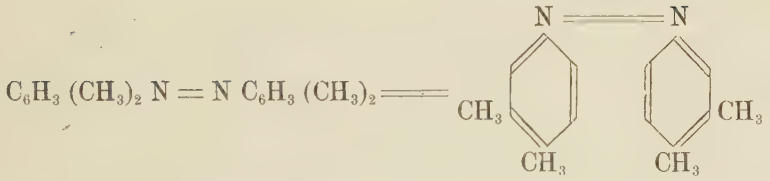
Le même dérivé azoïque est encore obtenu en faisant simplement fondre le dérivé hydrazoïque, qui par la fusion s'oxyde par l'oxygène de l'air.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	12,05 %

Azo-xylol

de l'ortho-nitro-xylol cristallisé



En opérant la réduction de l'ortho-nitro-xylol cristallisé comme cela a été fait pour l'isomère ortho voisin, il se forme d'abord une coloration rouge brune très intense et il se sépare dans la solution alcoolique un précipité rouge brunâtre, insoluble dans l'alcool, qui n'est probablement autre chose qu'un produit semblable au produit que MM. Bender et Schultz ont obtenu dans la réduction du para-nitro-toluol-sulfonate de soude et du para-nitro-toluol.[1] Le précipité rouge brunâtre se forme également en traitant le dérivé nitré en solution alcoolique par la soude caustique à chaud, la coloration rouge se produit déjà à froid.

Pour préparer l'azo-xylol il faut travailler en solution diluée, c'est-à-dire en présence de beaucoup d'alcool et de peu de soude caustique, la réaction dans ce cas s'opère plus lentement, mais on arrive à préparer le dérivé azoïque sans formation du produit rouge de condensation.

On peut aussi très bien opérer la réduction de l'ortho-nitro-xylol au moyen de l'amalgame de sodium, en le dissolvant dans l'alcool, faisant bouillir et ajoutant peu à peu la quantité théorique d'amalgame de sodium. La réduction terminée, on évapore l'alcool, on lave à l'eau et on cristallise de l'alcool. Il faut avoir soin que dans la réduction il ne se forme pas de dérivé hydrazoïque, comme on ne pour-

[1] Bender et Schultz, Ber. XIX, 3234.

rait pas en débarrasser le dérivé azoïque par un simple traitement à l'acide, parce que, comme nous le verrons à la suite, l'hydrazo de l'ortho-nitro-xylol cristallisé ne se transpose pas.

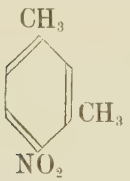
Ce dérivé est un peu moins soluble dans l'alcool que son isomère de l'ortho-nitro-xylol voisin, il est en général soluble dans les mêmes dissolvants. Il est rouge, fond à 140-141° et donne par réduction avec la poudre de zinc et la soude alcoolique ou bien avec l'hydrogène sulfuré en solution ammoniacale le dérivé hydrazoïque.

L'analyse a donné :

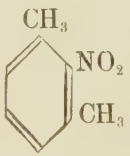
	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	11,93 %

DÉRIVÉS AZOÏQUES DES MÉTA-NITRO-XYLOLS

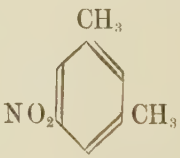
Les trois méta-nitro-xylols



l'ordinaire ou l'arsymétrique



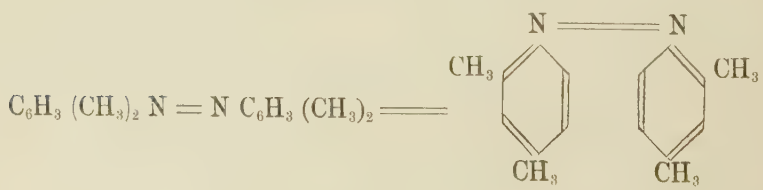
le voisin



le symétrique

donnent par réduction des dérivés azoïques et hydrazoïques correspondants.

Azo-méta-xylol ordinaire



En réduisant le méta-nitro-xylol ordinaire avec la quantité théorique de poudre de zinc et la soude alcoolique, on obtient un mélange de tous les degrés de réduction, on a à côté de nitro-xylol inaltéré de l'hydrazo-xylol et même de la xylidine ; les meilleures proportions pour avoir l'azo-xylol sont les suivantes :

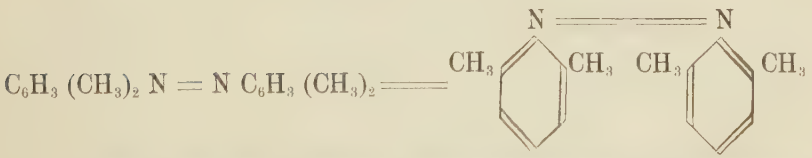
25 grammes de nitro-xylol
25-30 grammes de poudre de zinc
15 grammes de soude caustique (à 32 %)
300 cc d'alcool.

Le dérivé azoïque purifié comme les précédents est recristallisé de l'alcool et fond à 128-130°. Il forme de très jolies aiguilles rouges brique et est soluble dans les dissolvants usuels.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	11,92 %

Azo-méta-xylol voisin



Le méta-nitro-xylol voisin se réduit très facilement avec la poudre de zinc et la soude alcoolique, un excès de poudre de zinc le transforme entièrement en xylidine. Même avec la quantité théorique de poudre de zinc il se forme en partie de l'hydrazo et de la xylidine, c'est pour cela que lors de la réduction il faut avoir soin que la réaction ne soit pas trop violente.

On dissout

10 grammes de nitro-xylol et
10 grammes de soude caustique (à 32 %)
dans 100 cc d'alcool

et on ajoute peu à peu avec précaution

8 grammes de poudre de zinc.

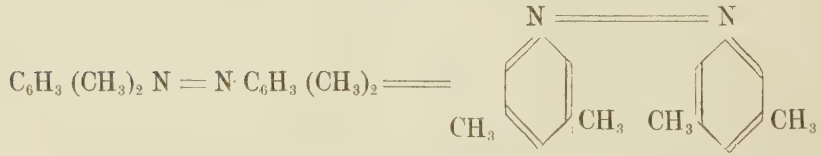
On purifie le dérivé azo de la manière ordinaire et on l'obtient en le cristallisant de l'alcool en très belles aiguilles rouges fondant à 126°.

Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium on obtient le même corps fondant à 127°.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	11,75 %

Azo-méta-xylol symétrique



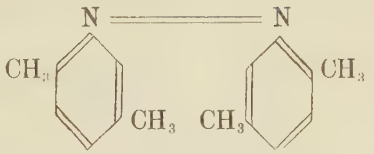
La réduction au moyen de la poudre de zinc en solution de soude alcoolique donne un bon résultat, mais elle est assez lente. On prend :

10 grammes de nitro-xylol
10 grammes de soude caustique (à 32 %)
10 grammes de poudre de zinc
50 cc d'alcool.

Il forme des aiguilles oranges, facilement solubles dans l'alcool et les dissolvants usuels et fondant à 136-138°.

	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	12,00 %

Azo-para-xylol

$C_6H_3(CH_3)_2N=NC_6H_3(CH_3)_2$ 

La réduction au moyen de la poudre de zinc marche bien. Les meilleures proportions sont les suivantes :

10 grammes de nitro-para-xylol
8-10 grammes de poudre de zinc
8 grammes de soude caustique (à 32 %)
100 cc d'alcool.

L'azo purifié et cristallisé de l'alcool forme des aiguilles jaunes fondant à 119° et qui doit être identique avec l'azo de Werigo.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{18}N_2$	Expérience
N	11,77 %	12,00 %

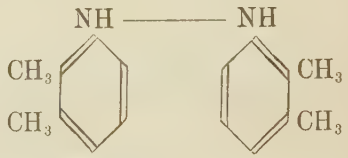
LES DÉRIVÉS HYDRAZOÏQUES

La réduction à l'état de dérivés hydrazoïques a été faite de différentes manières, d'abord en réduisant les dérivés azoïques avec la poudre de zinc ou l'amalgame de sodium, ou bien en réduisant directement les nitro-xylols avec la quantité correspondante de poudre de zinc ou d'amalgame de sodium. La méthode à l'hydrogène sulfuré en solution ammoniacale n'a été employée qu'exceptionnellement pour le cas où la réduction ne pouvait se faire avec les autres moyens, comme la réduction au moyen de ce dernier agent réducteur est d'abord très lente et qu'elle donne des produits

moins purs, souillés surtout de traces de soufre, dont ils sont difficiles à débarrasser.

Hydrazo-ortho-xylol voisin

$C_6H_3(CH_3)_2NH - NH - C_6H_3(CH_3)_2 =$



Il s'obtient le mieux par réduction de l'ortho-nitro-xylol voisin, au moyen de la poudre de zinc et la soude alcoolique. On opère comme pour l'azo en prenant la quantité de poudre de zinc correspondant à l'hydrazo.

Les proportions suivantes donnent un bon résultat :

20 gr. d'ortho-nitro-xylol voisin ;
20 gr. de soude caustique (à 32 %) ;
25 gr. de poudre de zinc ;
100 cc d'alcool.

On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la solution de rouge qu'elle était soit devenue incolore ou légèrement jaunâtre. On verse dans une capsule, l'hydrazo relativement peu soluble se sépare, on filtre rapidement à la pompe, lave avec un peu d'alcool et recristallise de ce dernier. C'est un corps blanc, s'oxydant rapidement à l'air, soluble dans les dissolvants ordinaires et fondant à 139-141°.

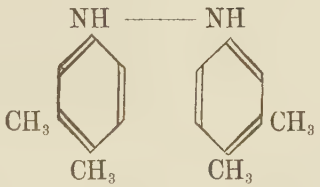
L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{20}N_2$	Expérience
N	11,66 %	11,97 %

Hydrazo-ortho-xylol

de l'ortho-nitro-xylol cristallisé

$C_6H_3(CH_3)_2NH - NHC_6H_3(CH_3)_2 =$



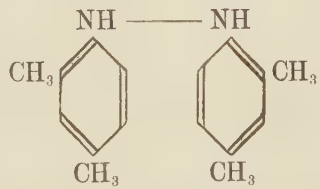
Cet hydrazo-xylol s'obtient bien par réduction du nitro-xylol au moyen de l'amalgame de sodium. On chauffe la solution alcoolique du nitro-xylol et on ajoute peu à peu l'amalgame de sodium jusqu'à décoloration. On précipite l'hydrazo par l'eau, on filtre à la pompe, lave à l'eau et cristallise de l'alcool. L'hydrazo ainsi obtenu forme des cristaux d'un blanc jaunâtre, assez stables à l'air et fondant à 106-107°.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{20}N_2$	Expérience
N	11,66 %	11,85 %

Hydrazo-méta-xylol ordinaire

$C_6H_3(CH_3)_2NH - NHC_6H_3(CH_3)_2 =$



Comme il a déjà été dit pour l'azo-xylol correspondant, la réduction du méta-nitro-xylol ordinaire est très vive, c'est pour cela que le rendement en hydrazo est très mauvais : il se forme en même temps de l'azo et de la xylidine.

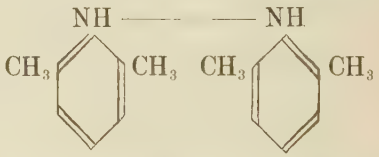
On traite 30 grammes de nitro-xylol en solution dans 250 cc d'alcool contenant 30 grammes de soude caustique (à 32 %) par 40 grammes de poudre de zinc. L'hydrazo isolé est traité en solution dans l'alcool ammoniacal par l'hydrogène sulfuré pour le débarrasser du dérivé azoïque dont il est souillé. Il cristallise de l'alcool en belles aiguilles blanches fondant à 120-122°.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{20}N_2$	Expérience
N	11,66 %	11,75 %

Hydrazo-méta-xylol voisin

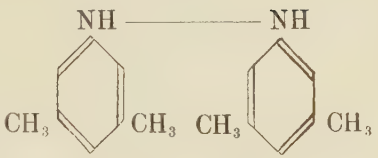
$C_6H_3(CH_3)_2NH - NHC_6H_3(CH_3)_2 =$



De même que sur le méta-nitro-xylol ordinaire, la poudre de zinc et la soude alcoolique réagissent très énergiquement sur le méta-nitro-xylol voisin. On fait réagir 8 grammes de poudre de zinc sur 10 grammes de nitro-xylol en solution dans 30 cc d'alcool contenant 8 grammes de soude caustique (à 32 %). Le produit de réduction est traité par l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer la xylidine, l'hydrazo contenant encore passablement d'azo est traité par l'hydrogène sulfuré, qui ne réduit que très lentement le dérivé azoïque. L'hydrazo, une fois formé, s'oxyde de nouveau très rapidement à l'état d'azo, et il est très difficile de l'obtenir à l'état de pureté. Le point de fusion est situé à 115-120°.

Hydrazo-méta-xylol symétrique

$C_6H_3(CH_3)_2NH - NHC_6H_3(CH_3)_2 =$



On traite 10 grammes de méta-nitro-xylol symétrique et 3 grammes de soude caustique solide en solution dans 50 cc d'alcool par 15 grammes de poudre de zinc (un excès de poudre de zinc ne nuit aucunement, comme il ne se forme pas de xylidine), jusqu'à décoloration. La réduction est assez lente. L'hydrazo cristallisé de l'alcool fond à 124-125° et s'oxyde très rapidement à l'air.

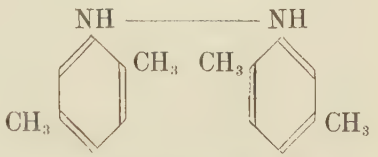
La réduction se fait assez bien avec l'hydrogène sulfuré en solution dans l'alcool ammoniacal.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{20}N_2$	Expérience
N	11,66 %	11,42 %

Hydrazo-para-xylol

$C_6H_3(CH_3)_2NH - NHC_6H_3(CH_3)_2 =$



La réduction du para-nitro-xylol marche bien au moyen de la poudre de zinc.

30 grammes de nitro-xylol, en solution dans 250 cc d'alcool contenant 25 grammes de soude caustique (à 32 %), sont traités jusqu'à décoloration avec 45 grammes de poudre

de zinc. L'hydrazo séparé est filtré, lavé et cristallisé de l'alcool. Le point de fusion est situé à 145°.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{16}H_{20}N_2$	Expérience
N	11,66 %	11,85 %

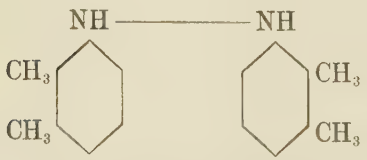
DÉRIVÉS BENZIDIQUES

En traitant les dérivés hydrazoïques par des acides énergiques, il y a transposition en des dérivés isomères ; en traitant, par exemple, de cette manière l'hydrazo-benzol, il se forme du chlorhydrate de benzidine :

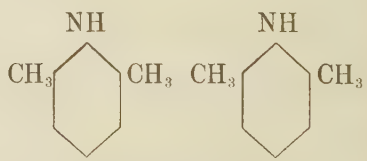
$$\underset{\text{Hydrazo-benzol}}{C_6H_5\,NH-NH\,C_6H_5} = \underset{\text{Benzidine}}{NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2}$$

Cette transposition n'a pas lieu ou que très difficilement, si l'hydrogène, se trouvant en position para vis-à-vis du groupe imide, est remplacé par d'autres groupes.

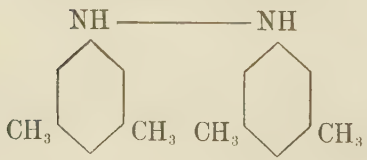
Parmi les six hydrazo-xylols décrits ci-dessus, il y en a quatre pour lesquels l'hydrogène, se trouvant en position para vis-à-vis du groupe imide, n'est pas substitué, c'est-à-dire :



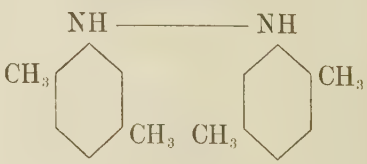
Hydrazo-ortho-xylol voisin



Hydrazo-méta-xylol voisin



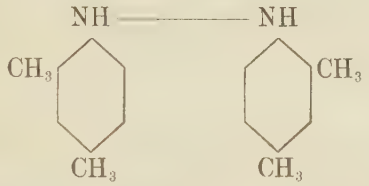
Hydrazo-méta-xylol symétrique



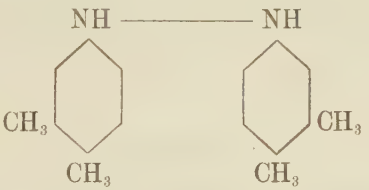
Hydrazo-para-xylol

Pour ces quatre, la transposition en dérivés benzidiques ne présente aucune difficulté.

Pour les deux autres, où la position para vis-à-vis du groupe imide est occupée, c'est différent. L'hydrazo-méta-xylol ordinaire :



ne se transpose que très difficilement, et l'hydrazo-ortho-xylol de l'ortho-nitro-xylol cristallisé :



ne se transpose pas.

La transposition a été faite en traitant les dérivés hydrazoïques en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, ou en les traitant directement par l'acide chlorhydrique dilué, et faisant bouillir quelque temps. Comme il a été dit, pour les quatre premiers cette transposition marche très bien, l'hydrazo-méta-xylol ordinaire donne à côté d'une quantité relativement petite de dérivé benzidique surtout le dérivé azoïque et la xylidine correspondants; l'hydrazo-ortho-xylol de l'ortho-nitro-xylol cristallisé reste, pour la plus grande partie, inaltéré et ne donne à côté qu'une petite quantité d'un produit goudronneux.

Pour isoler et purifier les produits de transposition, les solutions contenant les chlorhydrates des dérivés benzidiques furent filtrées, rendues alcalines et extraites à l'éther. En faisant passer ensuite à travers la solution éthérée bien

desséchée un courant d'acide chlorhydrique sec, le chlorhydrate du dérivé benzidique se sépare à l'état de sel blanc, pur.

L'hydrazo-xylol de l'ortho-nitro-xylol cristallisé, traité de cette façon, a abandonné à l'éther une petite quantité d'un produit qui, après le passage de l'acide chlorydrique, a donné une masse goudronneuse qui n'a pas été traitée plus loin.

Les bases libres ou les xylilidines, comme on peut les appeler, sont des corps blancs, solubles dans l'alcool, l'éther et autres dissolvants. Je n'ai jusqu'à présent préparé à l'état de pureté que celle dérivant du chlorhydrate de l'ortho-xylilidine voisine; cristallisée de l'alcool, elle a le point de fusion 181-182°.

COULEURS

dérivées des différentes xylilidines

Les couleurs de la benzidine ayant, grâce à leur propriété de tirer directement sur coton sans mordant, acquis ces dernières années une grande importance industrielle, il paraissait intéressant à préparer quelques-unes de ces couleurs en prenant comme point de départ les différentes xylilidines.

Parmi ces couleurs, ce sont surtout le rouge Congo, le bleu azoïque et la chrysamine, préparés avec la benzidine et toluidine d'un côté et l'acide naphtionique, l'acide α-naphtolsulfonique et l'acide salicylique, qui sont importants au point de vue industriel :

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,N = N - C_{10}H_5\,(NH_2)\,(SO_3Na) \\ | \\ C_6H_4\,N = N - C_{10}H_5\,(NH_2)\,(SO_3Na) \end{array}$$

Rouge Congo

$$\begin{array}{l} C_6H_3\,(CH_3)\,N = N - C_{10}H_5\,(NH_2)\,(SO_3Na) \\ | \\ C_6H_3\,(CH_3)\,N = N - C_{10}H_5\,(NH_2)\,(SO_3Na) \end{array}$$

Benzopurpurine

$$\begin{array}{l} C_6H_3\,(CH_3)\,N = N - C_{10}H_5\,(OH)\,(SO_3K) \\ | \\ C_6H_3\,(CH_3)\,N = N - C_{10}H_5\,(OH)\,(SO_3K) \end{array}$$

Bleu azoïque

$$\begin{array}{l} C_6H_4\,N = N - C_6H_3\,(OH)\,(COONa) \\ | \\ C_6H_4\,N = N - C_6H_3\,(OH)\,(COONa) \end{array}$$

Chrysamine

J'ai préparé les différentes matières colorantes correspondantes des xylilidines; avec l'acide naphtionique j'ai obtenu des rouges tirant directement sur coton, mais moins beaux, moins riches et moins solides que le rouge Congo.

L'ortho-xylilidine voisine donne un rouge orangé, la méta ordinaire un rouge pâle, la méta voisine un assez beau rouge éosine, la méta symétrique un rouge très jaunâtre et tirant assez faiblement, la para un ponceau.

Comme le rouge Congo, ces rouges sont très sensibles à l'acide.

Les différentes matières colorantes ont été préparées de la manière suivante :

La xylilidine (1 molécule) est diazotée dans un petit excès d'acide chlorhydrique et ensuite versée dans une solution d'une molécule de naphtionate de soude contenant la quantité nécessaire d'acétate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique employé. De cette manière il se forme un précipité se composant de la combinaison d'une molécule de la xylilidine avec une molécule de naphtionate de soude ·

$$\begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,NH_2.HCl \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,NH_2.HCl \end{matrix} + 2\,NaNO_2 + 2\,HCl = 2\,NaCl + 4\,H_2O$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - Cl \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - Cl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - Cl \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - Cl \end{matrix} + C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix} = HCl$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - Cl \end{matrix}$$

Le liquide contenant ce précipité, ou encore mieux, le précipité isolé par filtration est traité par une seconde molécule de naphtionate en solution alcaline, le précipité se redissout et on a en solution la matière colorante correspondant au rouge Congo :

$$\begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - C_{10}H_5 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N = N - C_{10}H_5 \begin{matrix} SO_3Na \\ NH_2 \end{matrix} \end{matrix}$$

Les proportions à employer sont les suivantes :

Chlorhydrate de xylilidine.....	1 gr.
Nitrite de soude (54,5 gr. par litre) ...	8 cc
Naphtionate de soude contenant 4 mol. d'eau de cristallisation ..... 2 fois	1 gr.
Acétate de soude cristallisé.....	2,5 gr.
Acide chlorhydrique à 36 %	2 gr.

Il est à remarquer que la diazotation des xylilidines est assez lente et qu'une fois diazotées il faut les laisser longtemps en contact avec le naphtionate de soude pour que la copulation soit complète.

En ajoutant de l'acide à la solution de ces colorants, l'acide libre se sépare sous forme de précipité bleu.

COULEURS CORRESPONDANTES

du bleu azoïque

D'après l'analogie avec la benzidine et la tolidine ordinaire,[1] on devrait s'attendre à ce que les xylilidines donnent avec l'α-naphtol-α-sulfonate de soude des matières colorantes bleues ; il n'en est pas ainsi : toutes les cinq donnent des rouges plus ou moins bleuâtres, tirant directement sans mordant sur coton. Quelques-uns de ces rouges sont assez beaux, comme celui de la méta et de l'ortho voisine, et donnent sur soie des rouges très vifs. De tous ces rouges c'est celui de la para-xylilidine qui est le plus bleuâtre.

Ces matières colorantes furent préparées comme les rouges Congo :

Chlorhydrate de xylilidine.....	1 gr.
Acide chlorhydrique à 36 %.....	2 gr.
Nitrite de soude (54,5 gr. par litre).....	8 cc
αNaphtolsulfonate de soude ..... 2 fois	1 gr.
Acétate de soude pour neutraliser l'acide.	

1) $$\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2N=N-Cl \\ | \\ C_6H_2(CH_3)_2N=N-Cl \end{matrix} + \alpha\, C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2N=N-C_{10}H_5 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2(CH_3)_2N=N-Cl \end{matrix}$$

2) $$\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2N=N-C_{10}H_5 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2(CH_3)_2N=N-Cl \end{matrix} + \alpha\, C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2N=N-C_{10}H_5 \begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2(CH_3)_2N=N-C_{10}H_5 \begin{matrix} SO_3Na \\ OH \end{matrix} \end{matrix}$$

[1] Un essai comparatif avec les tolidines dérivant du para- et du méta-nitrotoluol a montré que ces dernières donnent avec l'acide α-naphtol-α-sulfonique également des nuances rouges, différentes de celles de la tolidine ordinaire.

D'une manière analogue on obtient avec l'acide salicylique des jaunes correspondant à la chrysamine :

$$\begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N=N-Cl \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N=N-Cl \end{matrix} + 2\,C_6H_4\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} C_6H_2\,(CH_3)_2\,N=N-C_6H_3\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \\ | \\ C_6H_2\,(CH_3)_2\,N=N-C_6H_3\begin{matrix} COOH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} + 2\,HCl$$

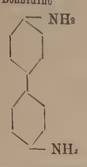
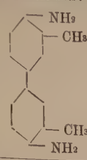
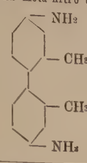
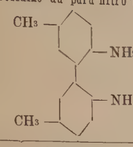
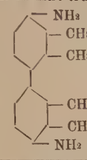
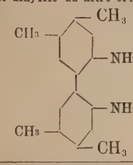
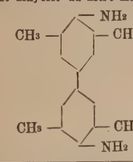
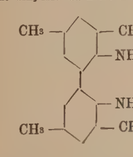
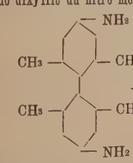
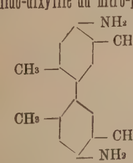
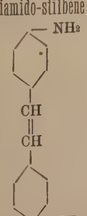
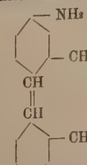
Avec l'acide crocique on obtient des rouges roses, avec la résorcine en partie des rouges très vifs, mais pas solides.

Avec l'acide β-naphtoldisulfonique R on obtient des nuances ressemblant à celles données par l'acide α-naphtol-α-sulfonique.

RÉDUCTION DU PRODUIT DE CONDENSATION
de l'ortho-nitro-xylol cristallisé

Pour opérer la réduction du produit rouge de condensation, obtenu en traitant le nitro-ortho-xylol cristallisé par la soude alcoolique, il faut le chauffer pendant plusieurs jours avec du sel d'étain et de l'acide chlorhydrique. Il devient d'abord noir, puis peu à peu plus clair et finit par se dissoudre presque complètement en jaune. On filtre, ajoute de l'eau et élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. Après avoir concentré la solution, on y fait passer un courant d'acide chlorhydrique; le chlorhydrate de diméthyl-diamido-stilbène, qui est très peu soluble dans l'eau acidulée, se sépare en un précipité cristallin blanc jaunâtre. Il se diazote et donne avec l'acide α-naphtol-α-sulfonique un bleu tirant directement sur coton.

donnant les matières colorantes tirant sur coton non mordancé, obtenues avec les benzidines, tolidines, xylilidines, diamido-stilbènes et les acides naphtionique, α-naphtol-α-sulfonique et β-naphtol-disulfonique

	Acide naphtionique $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$	**Acide α-naphtol-α-sulfonique** $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$	**Acide β-naphtol-disulfonique R** $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Benzidine 	Rouge jaunâtre Congo Bottiger *DRP* N° 28753	Bleu violacé Verein chemischer Fabriken *DRP* N° 26012 (Witt)	Bleu violacé Schultz, Berichte XVII, 462 Nœlting, Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, LV, 144
Tolidine de l'ortho-nitro-toluol 	Rouge tirant sur le bleu Benzopurpurine Farbfabriken, vorm. Bayer & C^ie^ *DRP* N° 35341	Bleu violacé, moins bleu que le précédent Bleu azoïque Farbfabriken, vorm. Bayer & C^ie^ *DRP* N° 35341	
Tolidine du méta-nitro-toluol 	Rouge jaunâtre Tire assez mal	Rouge Bordeaux Tire bien	Rouge tirant sur le bleu Tire assez bien
Tolidine du para-nitro-toluol 	Rouge jaunâtre Tire mal	Rouge bleuâtre Tire mal	Rouge bleuâtre Tire très mal
Diamido-dixylile du nitro-ortho-xylol 123 	Rouge orangé Tire assez bien	Rouge bleuâtre Tire bien	Rouge bleuâtre Tire assez mal
Diamido-dixylile du nitro-ortho-xylol 124  probablement	Rouge jaunâtre Ne tire pas bien	Rouge bleuâtre, mais moins bleu que le précédent Tire assez mal	Rouge bleuâtre, moins bleu que le précédent Tire mal
Diamido-dixylile du nitro-méta-xylol 123 	Rouge jaunâtre Tire mal	Rouge jaunâtre Tire assez bien	Rouge jaunâtre Tire assez bien
Diamido-dixylile du nitro-méta-xylol 134 	Rouge jaunâtre Tire assez mal	Rouge orangé Tire assez bien	Rouge Tire assez mal
Diamido-dixylile du nitro-méta-xylol 135 	Rouge jaunâtre Tire assez bien	Rouge jaunâtre, moins jaune que le précédent Tire assez bien	Rouge Tire assez mal
Diamido-dixylile du nitro-para-xylol 	Rouge tirant beaucoup sur le bleu Tire mal	Violet Ne tire pas bien	Violet Tire assez mal
Diamido-stilbène 		Bleu violacé Tire bien	
Diméthyl-diamido-stilbène du nitro-ortho-xylol 124 		Bleu violacé, plus rouge que le précédent Tire bien	

SECONDE PARTIE

Nitration de l'oxy-azo-benzol

L'acide nitrique fumant produit avec l'azo-benzol un dérivé dinitré de constitution encore incertaine et un dérivé mononitré.[1] Ce dernier a été transformé par M. Schmidt[2] en amido-azo-benzol, il a donc la formule de constitution

$$C_6H_5\,N = \underset{(1)}{N}\,C_6H_4\,\underset{(4)}{NO_2}$$

En nitrant l'acide monosulfonique de l'azo-benzol, M. Janowski[3] obtient deux acides mononitrés $C_{12}H_8(SO_3H)(NO_2)N_2$ désignés par les lettres A et B, un acide dinitré et un acide trinitré.

L'acide A donne par réduction l'acide sulfanilique et la para-phénylène-diamine ; il est donc

$$C_6H_4\,\underset{(4)}{(NO_2)}\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} - C_6H_4\,\underset{(4)}{(SO_3H)}$$

L'acide B donne l'acide sulfanilique et la méta-phénylène-diamine ; il est par conséquent

$$C_6H_4\,\underset{(3)}{(NO_2)}\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} - C_6H_4\,\underset{(4)}{(SO_3H)}$$

MM. Noelting et Baumann[4] ont effectué la nitration de quelques dérivés de l'amido-azo-benzol et de l'amido-azo-toluol-benzol.

[1] Laurent et Gerhardt, Liebigs Annalen LXXV, p. 73. Comptes-rendus (1849) p. 417. Julie Lermontoff, Berichte V (1872) p. 232.

[2] Schmidt, Berichte V, p. 580.

[3] Janowski, Monatshefte für Chemie III (1882) p. 237 et 504; IV (1883) p. 276 et 652 : V (1884) p. 155.

[4] Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1885, 455.

En nitrant le diméthyl-amido-azo-benzol avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique ils ont obtenu un dérivé mononitré fondant à 198°, qui donne par réduction de l'aniline et du triamido-benzol diméthylé; dans la réduction il ne se forme pas de phénylène-diamine, ce qui prouve que le groupe NO_2 est entré dans le noyau contenant le $N(CH_3)_2$ et que le dérivé a la formule

$$C_6H_5\,N = N - C_6H_3\,(NO_2)\,N\,(CH_3)_2$$

A côté il se forme un isomère, fusible à 225-226° qui donne par réduction de la para-phénylène-diamine et de la diméthyl-para-phénylène-diamine. Il lui revient donc la formule

$$C_6H_4\,\underset{(4)}{(NO_2)}\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N} - C_6H_4\,\underset{(4)}{N}\,(CH_3)_2$$

Ce dernier a encore été obtenu avec la para-nitraniline diazotée et la diméthylaniline.

L'amido-azo-toluol-benzol a donné un dérivé mononitré fusible à 181°, donnant par réduction de la para-toluidine, le groupe NO_2 est donc entré dans le noyau amidé. La nitro-para-toluidine

$$\begin{array}{rl} NH_2 & (1) \\ C_6H_3\,CH_3 & (4) \\ NO_2 & (2) \end{array}$$

et la diméthylaniline donnent un dérivé fondant à 159-160°; et la nitro-para-toluidine

$$\begin{array}{rl} NH_2 & (1) \\ C_6H_3\,CH_3 & (4) \\ NO_2 & (3) \end{array}$$

un dérivé fondant à 146-147°.

M. Janowski[1] a obtenu par nitration du para-nitro-azo-benzol avec l'acide nitrique fumant deux trinitro-azo-benzols, l'un fusible à 112° donnant par réduction de la para-phénylène-diamine; l'autre fond à 170° et on l'obtient aussi par

[1] Monatshefte f. Chem. VII, 124.

nitration avec l'acide nitrique fumant du di-m-dinitro-azo-benzol; il lui revient donc la formule

$$\underset{(3)}{NO_2}\,C_6H_4\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,C_6H_3\begin{matrix}NO_2 & (3)\\ NO_2 & (4)\end{matrix}$$

Ce même auteur a obtenu l'ortho - nitro - azo - benzol $\underset{(2)}{NO_2}\,C_6H_4\,\underset{(1)}{N} = N\,C_6H_5$, point de fusion 127° en traitant l'azo-benzol en solution dans l'acide acétique glacial à 40-50° par la quantité théorique d'acide nitrique. En traitant ce dernier par l'acide nitrique fumant il a obtenu un dérivé dinitré de la constitution

$$\underset{(4)}{NO_2}\,C_6H_4\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,C_6H_4\,\underset{(2)}{NO_2}$$

L'action de l'acide nitrique sur l'oxy-azo-benzol n'a pas été étudiée, M. Tschirwinsky [1] a étudié l'action de l'acide sulfurique, il a obtenu en sulfonant l'oxy-azo-benzol un acide monosulfonique identique avec le produit de réaction de l'acide para-diazo-phényl-sulfonique sur le phénol (Griess).[2] Il a la formule

$$C_6H_4\,\underset{(4)}{(SO_3H)}\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,C_6H_4\,\underset{(4)}{(OH)}$$

Les essais suivants ont été faits d'un côté par nitration de l'oxy-azo-benzol, de l'autre par voie indirecte en faisant réagir les nitranilines diazotées sur le phénol et en faisant réagir l'aniline diazotée sur le nitro-phénol.

Nitro-oxy-azo-benzol

par nitration

$$C_{12}H_{10}N_2O$$

D'après la théorie, l'oxy-azo-benzol :

$$C_6H_5\,N = \underset{(1)}{N} - C_6H_4\,\underset{(4)}{OH}$$

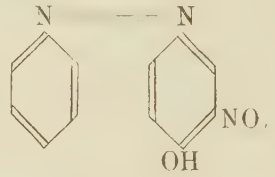
---

[1] Tschirwinsky, Journal de la société chimique russe, V (1874) p. 217.

[2] Griess, Berichte XI, p. 2192.

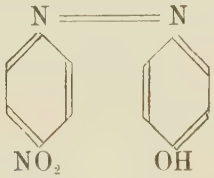
peut donner, par nitration, plusieurs dérivés mononitrés isomères, suivant que le groupe nitro entre dans l'un ou l'autre noyau. Si le groupe NO_2 se porte sur le noyau contenant le groupe OH, il est à prévoir qu'il se placera en position ortho vis-à-vis de ce dernier, et le dérivé nitré aura par conséquent la formule de constitution suivante :

1)

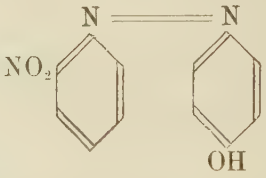


Si, au contraire, le groupe NO_2 se porte sur l'autre noyau, il est à supposer que NO_2 se placera en para ou ortho vis-à-vis du groupe $N=N-$, et la formule de constitution sera :

2)



3)



Si le dérivé nitré a la formule de constitution (1), on doit obtenir un dérivé identique par l'action du chlorure de diazo-benzol sur l'ortho-nitro-phénol.

Par contre, la formule (2) ou (3) est affirmée, si on obtient un dérivé identique par l'action de la para- ou ortho-nitr-aniline diazotée sur le phénol.

Après avoir obtenu le dérivé par nitration, ces divers essais ont été faits, et les résultats ont montré qu'il revient au dérivé mononitré la formule de constitution (2).

La nitration a été effectuée en dissolvant 20 grammes d'oxy-azo-benzol ayant le point de fusion 148°, dans 6-8

parties d'acide sulfurique à 66° B^{é}, et ajoutant à la solution un mélange d'une partie d'acide nitrique concentré et de deux parties d'acide sulfurique, tout en refroidissant avec un mélange réfrigérant. Après avoir laissé reposer pendant quelque temps, la masse a été versée dans une grande quantité d'eau et ensuite filtrée. Après avoir été pressé et séché, le produit a été purifié de la manière suivante : une partie fut dissoute dans le toluène, et la solution fut additionnée de ligroïne, sur quoi le dérivé nitré se précipite ; en redissolvant dans le toluène, précipitant encore par la ligroïne, et cristallisant ensuite de l'alcool, il fut obtenu un produit fondant à 211° (commence à s'altérer à une température un peu inférieure).

En ajoutant aux eaux-mères du toluène, un grand excès de ligroïne, il se précipite encore un corps qui, d'après son point de fusion, est de l'oxy-azo-benzol inaltéré.

Une seconde partie fut purifiée en cristallisant simplement le produit brut dans le toluène. La première partie qui se sépare donna, après des cristallisations répétées dans le toluène et ensuite dans l'alcool, le produit avec le point de fusion 211°. Le résidu des eaux-mères du toluène fut aussi traité par l'alcool. Il y avait une partie soluble et une partie insoluble. La partie soluble était encore le même produit avec le point de fusion 211° ; la partie insoluble donna, après des cristallisations dans le toluène, le point de fusion 200-201°, c'est-à-dire le même point de fusion que donne le produit en employant la quantité d'acide nitrique correspondant à un dérivé binitré. D'après l'analyse, le produit fut reconnu comme étant un dérivé dinitré.

	Théorie pour $C_{12}H_8N_4O_3$	Expérience
N	19,44 %	19,62 %

L'analyse du dérivé mononitré donna les résultats suivants :

	Théorie pour $C_{12}H_9N_3O_3$	Expérience
N	17,28 %	17,41 %
C	59,26 %	59,27 %
H	3,7 %	3,97 %

Nitro-oxy-azo-benzol

avec l'ortho-nitro-phénol

$$C_{12}H_9N_3O_3 = C_6H_5\,\underset{(1)}{N}=\underset{(1)}{N}-C_6H_3\begin{matrix}OH & (4)\\ NO_2 & (3)\end{matrix}$$

L'essai comparatif au moyen de l'ortho-nitro-phénol et de l'aniline a été fait de la manière suivante :

11 gr. d'aniline, dissous dans
38 gr. d'acide chlorhydrique (à 30 %),

furent diazotés avec :

11 gr. de nitrite de soude (à 95 %).

Le chlorure de diazo-benzol formé fut versé dans une solution alcaline d'ortho-nitro-phénol (en calculant l'alcali qu'il faut pour neutraliser complètement l'acide employé) :

21 gr. d'ortho-nitro-phénol, dans
40 gr. de soude caustique (à 30 %).

Après avoir laissé reposer le tout pendant un certain temps, le dérivé nitré fut mis en liberté en ajoutant de l'acide chlorhydrique.

Le produit sec fut extrait à la ligroïne pour éliminer le nitro-phénol qui en grande partie est resté inaltéré (le dérivé nitré est peu soluble dans la ligroïne), le résidu fut ensuite dissous dans la benzine et reprécipité par la ligroïne. Après

plusieurs cristallisations dans la ligroïne, le corps avait le point de fusion constant 126-127°,

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{12}H_9N_3O_3$	Expérience
N	17,28 %	17,55 %
C	59,26 %	59,38 %
H	3,7 %	3,85 %

D'après cela, l'oxy-azo-benzol nitré obtenu avec le chlorure de diazo-benzol et l'ortho-nitro-phénol, n'est pas le même que celui qu'on obtient par nitration directe de l'oxy-azo-benzol.

Nitro-oxy-azo-benzol

au moyen de la para-nitr-aniline

$$C_{12}H_9N_3O_3 = \underset{(4)}{NO_2}C_6H_4\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}C_6H_4\underset{(4)}{OH}$$

L'essai, au moyen de la para-nitr-aniline et du phénol, fut fait de la manière suivante :

15 gr. de para-nitr-aniline dissous, dans
120 gr. d'acide chlorhydrique (à 30 %),

furent diazotés avec :

7,8 gr. de nitrite de soude (à 95 %).

Le chlorure de nitro-diazo-benzol formé fut versé ensuite dans une solution alcaline de phénol, contenant la soude nécessaire pour la neutralisation de l'acide employé :

10,2 gr. de phénol ;
160 gr. de soude caustique (à 30 %).

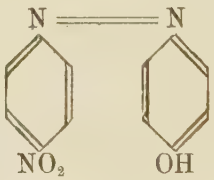
La solution, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, laisse déposer l'oxy-azo-benzol nitré qui, après l'avoir filtré, pressé et séché, fut purifié en le dissolvant dans la benzine et

reprécipitant par la ligroïne. Après cristallisation dans l'alcool, il a le point de fusion 211°, donc le même que le dérivé obtenu par nitration.

L'analyse a donné :

	Théorie pour $C_{12}H_9N_3O_3$	Expérience
N	17,28 %	17,25 %
C	59,26 %	59,34 %
H	3,7 %	3,77 %

Il revient donc au produit obtenu par nitration de l'oxy-azo-benzol la même formule de constitution qu'au produit obtenu avec la para-nitr-aniline, c'est-à-dire :



Dans le but de déterminer la formule de constitution du dérivé binitré qui se forme dans la nitration de l'oxy-azo-benzol, il fut fait un essai en faisant réagir la para-nitr-aniline diazotée sur l'ortho-nitro-phénol en solution alcaline, mais le résultat n'était pas satisfaisant, comme ces deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre, même en les laissant en contact pendant quelques jours, il y avait une quantité excessivement petite de dérivé dinitré formé.

D'une manière analogue furent encore obtenus des dérivés méta et ortho-nitrés :

Méta-nitro-oxy-azo-benzol

$$C_{12}H_9N_3O_3 = \underset{(3)}{NO_2}C_6H_4\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,\underset{(4)}{C_6H_4OH}$$

Il fut obtenu comme le dérivé para en traitant la méta-

nitr-aniline avec le nitrite de soude et versant le produit diazoté dans une solution alcaline de phénol. C'est un corps jaune, cristallisant de l'alcool dilué en petites aiguilles jaunes, fondant à 146-147°. Il est facilement soluble dans l'alcool et la benzine.

Ortho-nitro-oxy-azo-benzol

$$C_{12}H_9N_3O_3 = \underset{(2)}{NO_2}C_6H_4\,\underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\,\underset{(4)}{C_6H_4OH}$$

On l'obtient de la même manière avec l'ortho-nitr-aniline. C'est un corps rouge, facilement soluble dans l'alcool et la benzine et fondant à 155-157°.

TROISIÈME PARTIE

Notes sur le méta-jodo-phénol

En faisant réagir l'iode et l'acide jodique en solution alcaline sur le phénol, M. Lobanoff[1] obtint trois mono-jodo-phénols isomères, qu'il sépara par distillation à la vapeur d'eau. Il passa d'abord une huile qui à une température de — 23 ° restait encore liquide, il passa ensuite un produit cristallin fondant à 64-66° et enfin en dernier lieu il recueillit un corps fondant à 89 °. Depuis ce temps l'ortho- et le para-jodo-phénol ont été préparés avec les amido-phénols ou jodanilines correspondants. L'ortho-amido-phénol donna, en le diazotant et faisant réagir sur le dérivé diazoté l'acide jodhydrique, un ortho-jodo-phénol fondant à 43°,[2] de même on obtint un para-jodo-phénol dont le point de fusion correspondait avec le point de fusion 89° du dérivé de M. Lobanoff.

M. Körner (Z. f. Chem. NF IV 322 et Kékulé's Lehrbuch der org. Chem. III 34-36) trouva un jodo-phénol liquide et un solide, dont il n'indique pas le point de fusion ; le premier donna par la fusion à la potasse de la pyrocatéchine, le second de l'hydroquinone. En outre il obtint avec la méta-nitr-aniline un troisième dont le point de fusion n'est pas indiqué et qui est transformé en résorcine par la potasse fondante.

---

[1] Lobanoff, Ber. VI, 1251.

[2] Noelting et Wrzesinski, Ber. VIII, 820.

Jusqu'à présent le dérivé méta n'avait pas été préparé de cette manière, qui est la seule concluante.

En travaillant avec l'iode et l'oxyde de mercure en solution alcoolique, il se forme surtout du di-jodo-phénol, fusible à 150°, à côté d'une huile qui ne se prend pas dans un mélange réfrigérant.[1]

Le méta-jodo-phénol fut donc préparé une fois en partant de l'amido-phénol, une autre fois en partant de la jodaniline, dans les deux cas il fut obtenu après purification complète un corps solide, cristallisant en aiguilles blanches et ayant le point de fusion 40°.

D'après cela il est à supposer que le jodo-phénol de M. Lobanoff, pour lequel il indique le point de fusion 64-66°, était peut-être du para-jodo-phénol pas complètement pur, tandis que l'huile contenait surtout du dérivé ortho impur, en effet, en chlorant[2] et bromant[3] le phénol on n'obtient que les modifications ortho et para.

Méta-jodo-phénol

préparé avec la jodaniline

$$C_6H_5\,OJ = C_6H_4 \begin{matrix} OH & (1) \\ J & (3) \end{matrix}$$

Pour préparer le méta-jodo-phénol au moyen de la jodaniline, je suis parti de la méta-di-nitro-benzine. Cette dernière a été transformée en méta-nitr-aniline en la dissolvant dans l'alcool ammoniacal et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré.[4] Le rendement en méta-nitr-aniline était environ de 50 % de la bi-nitro-benzine employée. En diazotant la méta-

[1] Weselski et Klasiwetz, Ber. II, 523.

[2] Faust et Müller, A., 173, 303.

[3] Hübner et Brenken, Ber. VI, 171.

[4] Beilstein et Kurbatow, A., 176, 44.

nitr-aniline, versant le chlorure de diazo-nitro-benzol dans de l'acide jodhydrique ou dans une solution concentrée d'iodure de potassium, chauffant et distillant à la vapeur d'eau, elle a été transformée en méta-jodo-nitro-benzine [1] du point de fusion 35-36°.

Les proportions employées étaient les suivantes :

100 grammes de méta-nitr-aniline en suspension
dans 225 grammes d'acide sulfurique concentré et
400 cc d'eau

furent diazotés avec

60 grammes de nitrite de soude

et le corps diazoté fut versé dans

230 grammes d'acide jodhydrique concentré.

Le rendement était de 127 grammes d'iodo-nitro-benzine.

En réduisant avec l'étain et l'acide chlorhydrique, la jodo-nitro-benzine fut transformée en jodaniline qui distille facilement à la vapeur d'eau. 112 grammes d'iodo-nitro-benzine donnèrent 66 grammes de jodaniline.

La jodaniline diazotée et chauffée avec l'eau se transforme en jodo-phénol. Si dans la diazotation on ne prend pas un excès d'acide et qu'on laisse reposer après, il se forme facilement un précipité d'un corps rouge, qui est soluble dans la soude caustique ; c'est sans doute un dérivé oxy-azo se formant d'après la formule

$$C_6H_4 \overset{J}{N=N-Cl} + C_6H_4 \overset{J}{OH} = C_6H_4 \overset{J}{N=N-C_6H_3} \overset{J}{OH} + HCl$$

Ce corps n'a pas été analysé, mais après cristallisation il forme de belles aiguilles rouges fondant à 145°.

---

[1] Griess, Zeitschrift f. Chem., 1866, 218.

Les proportions employées étaient les suivantes :

20 grammes de méta-jodaniline en présence de
40 grammes d'acide sulfurique à 66 ° Bé (trois fois la quantité théorique)

furent diazotés avec

6.6 grammes de nitrite de soude (à 95 %).

Après avoir fait bouillir avec l'eau, le liquide fut distillé à la vapeur d'eau. Il passa une huile brune qui ne se décolorait pas avec le bisulfite de soude. Après l'avoir laissée pendant quelque temps sous l'exsiccateur, elle se prit en une masse brune cristalline, d'où fut retiré le méta-jodo-phénol blanc en étalant le corps sur une plaque poreuse et cristallisant ensuite de la ligroïne en aiguilles blanches fondant à 39°.

Le méta-jodo-phénol sublime en petites aiguilles blanches et a alors le point de fusion 40°.

Le rendement en méta-jodo-phénol pur est mauvais, comme par la purification il se perd beaucoup de substance.

L'analyse a donné :

	Théorie pour C_6H_5OJ	Expérience
J	57,73 %	58,17 %

Par fusion avec la potasse caustique le méta-jodo-phénol donne de la résorcine.

Méta-jodo-phénol
au moyen de l'amido-phénol

La méta-nitr-aniline fut transformée en nitro-phénol.

12 grammes de nitro-phénol furent réduits avec l'étain et l'acide chlorhydrique ; après précipitation de l'étain par

l'hydrogène sulfuré, le chlorhydrate de méta-amido-phénol fut diazoté avec 6 grammes de nitrite de soude en présence de 50 grammes d'acide chlorhydrique (à 30 %). Après diazotation le produit fut versé dans une solution concentrée d'iodure de potassium (40 gr.) et le tout chauffé au bain-marie. En distillant ensuite à la vapeur d'eau il passe un produit sentant les jodo-phénols, mais il ne s'était rien séparé de l'eau distillée. Après extraction à l'éther on obtient une huile jaunâtre qui ne se prend pas dans un mélange réfrigérant. Pour la purifier elle fut dissoute dans la ligroïne, fait bouillir avec le noir animal et abandonnée à la cristallisation. L'iodo-phénol se sépare encore à l'état d'huile (même en laissant cristalliser dans un mélange réfrigérant), mais en ajoutant à la solution dans la ligroïne un petit cristal d'iodo-phénol obtenu avec la jodaniline, il se sépare sous forme de magnifiques aiguilles blanches ayant le point de fusion 39-40°, le même que celui avec la jodaniline.

Le rendement en jodo-phénol n'est pas bon, il se forme beaucoup de goudron et si on ne travaille pas en solution concentrée il ne se forme pas du tout d'iodo-phénol, mais rien que de la résorcine.

Ortho- et para-jodo-phénol

$$C_6H_4\begin{matrix}OH & (1)\\ J & (2)\end{matrix} \qquad\qquad C_6H_4\begin{matrix}OH & (1)\\ J & (4)\end{matrix}$$

D'après cette dernière méthode j'ai encore préparé le para et l'ortho-jodo-phénol, c'est-à-dire au moyen du para et de l'ortho-amido-phénol.

L'ortho-amido-phénol donne un jodo-phénol cristallisant de la ligroïne en longues aiguilles blanches, soyeuses ayant le point de fusion indiqué 43° ; donne avec KOH fondant de la pyrocatéchine.

Le para-amido-phénol donna un jodo-phénol sublimant en belles aiguilles blanches du point de fusion 93-94° (donc de 4° plus élevé que celui du produit de Lobanoff).

Action de l'acide nitrique et du chlore

Avec l'acide nitrique fumant les ortho- et para-jodo-phénols donnent de l'iode, le méta ne donne pas d'iode et se nitre bien.

D'après M. Lobanoff son dérivé ortho du point de fusion 64-66° donne de l'iode avec l'acide nitrique, mais pas avec le chlore, le liquide donne de l'iode avec l'acide nitrique et le chlore et le dérivé para du point de fusion 89° ne donne de l'iode ni avec le chlore ni avec l'acide nitrique.

Pour le dérivé ortho, l'iode n'est pas mis en liberté par le chlore. En le dissolvant dans le sulfure de carbone et faisant passer un courant de chlore, le liquide n'est pas coloré en violet. Après quelque temps il se sépare une masse cristalline qui n'a pas été étudiée, mais qui est probablement du chlor-jodo-phénol.

Pour les dérivés méta et para, l'iode n'est non plus mis en liberté par le chlore.

RÉSUMÉ

PREMIÈRE PARTIE

Dérivés azoïques et hydrazoïques des nitro-xylols

Préparation des dérivés azoïques par réduction des nitro-xylols avec la poudre de zinc, en solution alcoolique alcaline, ou bien avec l'amalgame de sodium.

L'azo-ortho-xylol voisin :

$$C_6H_3\underset{(3)}{(CH_3)}\underset{(2)}{}\underset{(1)}{}N = N\underset{(1)}{}C_6H_3\underset{(2)}{}\underset{(3)}{(CH_3)}$$

Préparé avec la poudre de zinc et la soude alcoolique. Forme des aiguilles oranges fondant à 110-111°. Soluble dans les dissolvants ordinaires. Préparé aussi par oxydation du dérivé hydrazoïque avec le chlorure ferrique.

L'*azo-xylol de l'ortho-nitro-xylol cristallisé :*

$$C_6H_3\underset{(4)}{(CH_3)}\underset{(3)}{}\underset{(1)}{}N = N\underset{(1)}{}C_6H_3\underset{(3)}{}\underset{(4)}{(CH_3)}$$

Préparé en solution diluée avec la poudre de zinc et la soude alcoolique ; en solution concentrée il se forme un dérivé rouge insoluble qui, par réduction, donne un di-méthyl-di-amido-stilbène. Préparé aussi avec réduction par l'amalgame de sodium. Moins soluble dans l'alcool que le précédent. P. de f. 140-141°.

Azo-méta-xylol ordinaire :

$$C_6H_3\underset{(4)(2)}{(CH_3)_2}\ \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\ C_6H_3\underset{(2)\ (4)}{(CH_3)_2}$$

Par réduction avec la poudre de zinc en solution alcoolique alcaline. On obtient à côté un mélange de tous les degrés d'oxydation. Il forme des aiguilles rouges de l'alcool. P. de f. 128-130°.

Azo-méta-xylol voisin :

$$C_6H_3\underset{(6)\ (2)}{(CH_3)_2}\ \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\ C_6H_3\underset{(2)\ (6)}{(CH_3)_2}$$

Préparé avec la poudre de zinc et la soude alcoolique. Par excès de poudre de zinc, il se forme la xylidine. Aiguilles rouges. P. de f. 126°. Préparé aussi au moyen de l'amalgame de sodium.

Azo-méta-xylol symétrique :

$$C_6H_3\underset{(5)\ (3)}{(CH_3)_2}\ \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\ C_6H_3\underset{(3)\ (5)}{(CH_3)_2}$$

La réduction a été faite avec la soude alcoolique et la poudre de zinc. Le nitro-méta-xylol symétrique se réduit lentement. Aiguilles orangées de p. de f. 136-138°.

Azo-para-xylol :

$$C_6H_3\underset{(5)\ (2)}{(CH_3)_2}\ \underset{(1)}{N} = \underset{(1)}{N}\ C_6H_3\underset{(2)\ (5)}{(CH_3)_2}$$

La réduction marche bien avec la poudre de zinc et avec l'amalgame de sodium. Aiguilles orangées. P. de f. 119°.

Dérivés hydrazoïques

Ils ont été préparés par réduction des combinaisons azoïques avec la poudre de zinc en solution dans la soude alcoo-

lique ; ou bien par réduction directe des nitro-xylols avec la poudre de zinc ou avec l'amalgame de sodium ; ou encore, par réduction, au moyen de l'hydrogène sulfuré en solution ammoniacale.

Hydrazo-ortho-xylol voisin :

$$C_6H_3\underset{(3)}{(CH_3)_2}\underset{(2)}{}\underset{(1)}{NH} - \underset{(1)}{NH}\,C_6H_3\underset{(2)}{(CH_3)_2}\underset{(3)}{}$$

Par réduction du nitro-xylol avec la poudre de zinc et la soude alcoolique. Blanc, s'oxyde rapidement à l'air, soluble dans les dissolvants ordinaires. P. de f. 139-141°.

Hydrazo-ortho-xylol :

$$C_6H_3\underset{(3)\ (4)}{(CH_3)_2}\underset{(1)}{NH} - \underset{(1)}{NH}\,C_6H_3\underset{(3)\ (4)}{(CH_3)_2}$$

Au moyen de l'amalgame de sodium. Blanc jaunâtre. P. de f. 106-107°.

Hydrazo-méta-xylol ordinaire :

$$C_6H_3\underset{4)\ .2)}{(CH_3)_2}\underset{(1}{NH} - \underset{(1)}{NH}\,C_6H_3\underset{2}{}\underset{(4)}{(CH_3)_2}$$

Avec la poudre de zinc et la soude alcoolique. A côté il se forme de l'azo et de la xylidine. Aiguilles blanches. P. de f. 120-122°.

Hydrazo-méta-xylol voisin :

$$C_6H_3\underset{(6)\ (2)}{(CH_3)_2}\underset{(1)}{NH} - \underset{(1)}{NH}\,C_6H_3\underset{(2)\ (6)}{(CH_3)_2}$$

Par réduction avec la poudre de zinc et traitement ultérieur avec l'hydrogène sulfuré. S'oxyde très facilement à l'air, il est difficile de l'avoir pur ; il fond entre 115 et 120°.

Hydrazo-méta-xylol symétrique :

$$C_6H_3\,(CH_3)_2\,NH - NH\,C_6H_3\,(CH_3)_2$$
$$(5)(3)\,(1)\qquad (1)\qquad (3)\quad (5)$$

Avec la poudre de zinc, réduction lente. P. de f. 124-125°. Aussi préparé avec l'hydrogène sulfuré en solution ammoniacale.

Hydrazo-para-xylol :

$$C_6H_3\,(CH_3)_2\,NH - NH\,C_6H_3\,(CH_3)_2$$
$$(5)\ (2)\ \ (1)\qquad (1)\qquad (2)\ \ (5)$$

Préparé au moyen de la soude alcoolique et la poudre de zinc.

Dérivés benzidiques

Transposition des dérivés hydrazoïques en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique ou avec l'acide chlorhydrique dilué directement. La transposition marche bien pour les dérivés où l'hydrogène vis-à-vis du groupe imide NH n'est pas remplacé ; l'hydrazo-méta-xylol ordinaire donne à côté surtout de l'azo et de la xylidine ; l'hydrazo-ortho-xylol du nitro-xylol cristallisé reste inaltéré.

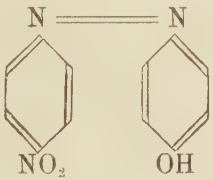
Couleurs dérivées des différentes xylilidines, tirant sur coton non mordancé et obtenues avec l'acide naphtionique, α-naphtol-α-sulfonique, etc. Avec l'α-naphtol-α-sulfonate pas de bleu, mais des rouges.

Réduction du produit rouge de condensation du nitro-ortho-xylol cristallisé au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique. Matière colorante du di-méthyl-di-amido-stilbène.

SECONDE PARTIE

Nitration de l'oxy-azo-benzol

Par nitration, on obtient un produit fondant à 211°, à côté d'un dérivé binitré fondant à 200-201°. En faisant réagir le chlorure de diazo-benzol sur l'ortho-nitro-phénol, on obtient un corps qui fond à 126-127°. Avec la para-nitr-aniline et le phénol, on obtient un corps fondant à 211°, dont les autres propriétés correspondent aussi avec celui obtenu par nitration ; ces deux sont identiques et ont la formule :



Méta-nitro-oxy-azo-benzol :

$$NO_2\,C_6H_4\,N=N\,C_6H_4\,OH$$
(3) (1) (1) (4)

Avec la méta-nitr-aniline et le phénol. Aiguilles jaunes. P. de f. 146-147°.

Ortho-nitro-oxy-azo-benzol :

$$NO_2\,C_6H_4\,N=N\,C_6H_4\,OH$$
(2) (1) (1) (4)

Avec l'ortho-nitr-aniline et le phénol. Rouge. P. de f. 155-157°.

TROISIÈME PARTIE

Le méta-jodo-phénol

Préparé avec la méta-dinitro-benzine qui a été transformée en méta-nitr-aline — méta-jodo-nitro-benzine — jod-aniline qui, diazotée et chauffée avec l'eau, donne le méta-jodo-phénol. Facilement soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine et la ligroïne. Cristallise de la ligroïne en aiguilles blanches. P. de f. 39°. Sublime, et fond à 40°. Donne, par fusion à la potasse, de la résorcine.

Il a encore été obtenu, en transformant la méta-nitr-aniline en nitro-phénol — amido-phénol, et ce dernier en jodo-phénol, qui est identique avec le premier. P. de f. 39-40°.

D'après la seconde méthode, furent encore préparés l'ortho- et le para-jodo-phénol.

L'ortho forme des aiguilles blanches fusibles à 43°, donnant de la pyro-catéchine avec de la potasse fondante.

Le para forme des aiguilles jaunes, sublime en aiguilles blanches du point de fusion 93-94°.

Action du chlore et de l'acide nitrique

De l'ortho, le chlore ne met pas l'iode en liberté. L'acide nitrique met de l'iode en liberté.

Pour le méta, il n'y a de l'iode mis en liberté ni par le chlore, ni par l'acide nitrique.

Pour le para, l'acide nitrique met l'iode en liberté, mais pas le chlore.